

Preparation process of magnesium hydroxide fire-retarding nanomaterial

Publication number: CN1341694
Publication date: 2002-03-27
Inventor: SONG YUNHUA (CN); CHEN JIANMING (CN); CHEN JIANFENG (CN)
Applicant: BEIJING UNIV OF CHEMICAL ENGINEERING (CN)
Classification:
- International: C09K21/02; C09K21/00; (IPC1-7): C09K21/02
- European:
Application number: CN20011041787 20010919
Priority number(s): CN20011041787 20010919

Report a data error here

Abstract of CN1341694

The present invention mainly is characterized by that it uses the magnesium chloride solution obtained by utilizing old bitter or magnesite through a refining process and industrial ammonia water or ammonia gas as raw material, or utilizes magnesium sulfate solution and industrial ammonia water or ammonia gas as raw material. Ultragravity (rotary filled bed) technology is adopted and utilizes liquid-liquid phase reaction or gas-liquid phase reaction mode is utilized to prepare nanometer magnesium hydroxide fire-retardant material. Said invention solves the defects of traditional process, such as complex process, high cost, non-uniform grain size and difficult control, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01141787.0

[43] 公开日 2002 年 3 月 27 日

[11] 公开号 CN 1341694A

[22] 申请日 2001.9.19 [21] 申请号 01141787.0
[71] 申请人 北京化工大学
地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号
[72] 发明人 宋云华 陈建铭 陈建峰

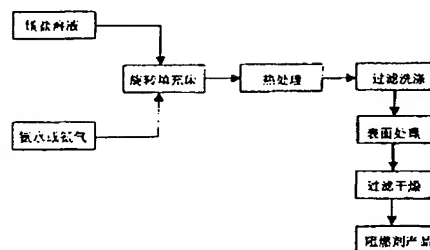
[74] 专利代理机构 北京科龙环宇专利事务所
代理人 孙皓晨

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 一种纳米氢氧化镁阻燃材料制备新工艺

[57] 摘要

本发明属于化工技术领域,它的主要内容是利用老卤水或菱镁矿得到的精制氯化镁溶液和工业氨水或氨气为原料,或者利用硫酸镁溶液和工业氨水或氨气为原料,采用超重力(旋转填充床)技术,利用液-液相反应或气-液相反应方式,制备纳米氢氧化镁阻燃材料。本工艺解决了传统工艺存在的工艺复杂、成本高、且颗粒粒径不均匀和不易控制等缺点。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、纳米氢氧化镁的制备工艺，其特征是该工艺依次包括以下步

5 骤：

(A) 首先配制好镁盐溶液；

(B) 将镁盐溶液和氨水分别倒入储液槽中，并加热升温，镁盐溶液控制在 10-100℃，氨水温度控制 10-60℃；

(C) 启动旋转填充床，根据产物所需粒度调整转子转速，将镁盐溶
10 液和氨水连续通入旋转填充床中反应，得到氢氧化镁沉淀与铵盐的悬浊液；

(D) 然后将氢氧化镁悬浊液由搅拌釜保温熟化处理；

(E) 将所得的氢氧化镁乳浊液产品抽滤，用去离子水洗涤；

(F) 将氢氧化镁进行干燥，得到纳米氢氧化镁粉体产品；

(G) 用偶联剂将氢氧化镁进行湿法或干法改性，可以得到改性纳米
15 氢氧化镁阻燃材料；

(H) 任选在 330-350℃下煅烧 2-5 小时，得到超细球形氢氧化镁。

2、根据权利要求 1 所述的超细氢氧化镁的制备工艺，其特征是
镁盐为利用老卤水或菱镁矿得到的精制氯化镁溶液或者硫酸镁溶液，
20 所配制的镁盐浓度为 10-60%，步骤 (B) 中氨水的浓度为 20-30%。

3、根据权利要求 1 所述的超细氢氧化镁的制备工艺，其特征是在
步骤 (C) 中镁盐溶液与氨水的摩尔流速比是 1:2.0-3.5，镁盐溶液通

入旋转填充床的喷口线速度为 2-7m/s，氨水为 4-10m/s。

4、根据权利要求 1 所述的超细氢氧化镁的制备工艺，其特征是保温熟化处理是在 80-110℃ 下进行半小时到 4 小时。

5、根据权利要求 1 所述的超细氢氧化镁的制备工艺，其特征是旋转填充床的转子转速为 300-2900rpm，反应温度 40-160℃，反应压力 0~0.6Mpa，采用调频变速仪调节转子转速。

6、根据权利要求 1 所述的超细氢氧化镁的制备工艺，其特征是偶联剂为硅烷偶联剂。

7、纳米氢氧化镁的制备工艺，其特征是该工艺依次包括以下步骤：

10 (A) 首先配制好一定浓度的镁盐溶液；

(B) 将镁盐溶液和氨水分别倒入储液槽中，并加热升温，镁盐溶液控制在 60-160℃ 下循环，通入氨气；

(C) 启动旋转填充床，根据产物所需的粒度来调整转子转速，将氨气和镁盐溶液按照一定的气液比例在旋转填充床中循环进行沉淀反应，得到氢氧化镁沉淀与铵盐的悬浊液；

(D) 然后将氢氧化镁悬浊液由搅拌釜保温熟化处理；

(E) 将所得的氢氧化镁乳浊液产品抽滤，用去离子水洗涤；

(F) 最后将氢氧化镁干燥，得到纳米氢氧化镁粉体产品；

(G) 用偶联剂将氢氧化镁进行湿法或干法改性，可以得到改性纳米氢氧化镁阻燃材料；

(H) 任选在 330-350℃ 下煅烧 2-5 小时，得到超细球形氢氧化镁。

8、根据权利要求 7 所述的超细氢氧化镁的制备工艺，其特征是镁盐为利用老卤水或菱镁矿得到的精制氯化镁溶液或者硫酸镁溶液，所配制的镁盐浓度为 10-60%。

9、根据权利要求 7 所述的超细氢氧化镁的制备工艺，其特征是氨气和镁盐气液比例为 3-15。

10、根据权利要求 7 所述的超细氢氧化镁的制备工艺，其特征是旋转填充床的转子转速为 300-2900rpm，反应温度 40-160℃，反应压力 0~0.6Mpa，采用调频变速仪调节转子转速。

11、根据权利要求 7 所述的超细氢氧化镁的制备工艺，其特征是保温熟化处理是在 80-110℃下进行半小时到 4 小时。

12、根据权利要求 7 所述的超细氢氧化镁的制备工艺，其特征是偶联剂是硅烷偶联剂。

说明书

一种纳米氢氧化镁阻燃材料制备新工艺

5 发明领域

本发明属于化工技术领域，具体涉及纳米氢氧化镁材料的制备新工艺。

背景技术

10 氢氧化镁粉体材料是无机、抑烟、无毒阻燃剂，在高聚物阻燃领域中广泛应用，适用于聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、三元乙丙橡胶及不饱和聚酯等高分子材料的阻燃和消烟。氢氧化镁作为一种无机阻燃剂，具有热稳定性好、无毒、不挥发、不产生腐蚀性气体、发烟量少、不产生二次污染等特点，是低卤、无卤阻燃体系的主要品种。

15 随着高分子材料工业应用的飞速发展，市场对无机阻燃剂需求量越来越大，现销售量最大的是氢氧化铝，但氢氧化镁与它相比具有热稳定性高、高效、可促进基材成炭、强除酸能力、成本较低、白度较好等项优点，因此在阻燃剂市场上有取代氢氧化铝的趋势，市场前景非常可观。

20 但是普通氢氧化镁在达到阻燃份额时，因为其颗粒粒度较大，使得高分子材料力学性能降低太大，所以当氢氧化镁添加量增加时，为了更好的发挥其阻燃效果，并尽量减少对高分子材料力学性能的影响

响，氢氧化镁粉体的超细化是发展方向。

氢氧化镁合成有气相法、金属醇盐法和直接沉淀法。气相法对设备及技术要求高且产量少；金属醇盐法原料成本高、工艺复杂；直接沉淀法操作简便，原料易得，生产成本低，产物纯度高，是一种易于工业化的合成方法。

传统的直接沉淀法是在含有一种或多种离子的可溶性盐溶液中加入沉淀剂，在一定条件下生成沉淀从母液中析出，因此，一般氢氧化镁制备工艺是先将一定浓度的镁盐溶液置于搅拌槽反应器中，在一定温度下和充分搅拌条件下滴加适量的沉淀剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，待反应完全后过滤、洗涤至无氯离子，氢氧化镁沉淀经干燥脱去吸附水后过筛，最终得到氢氧化镁的粉体。

但是，一般氢氧化镁制备工艺也有很多缺点：在工艺流程上有生产流程较长、热处理时间长、生产产量小、反应温度条件较高、能耗大、投资大；产品质量上有颗粒粒径大且分布不均匀，制备中难以控制形状等缺点，因此传统工艺所生产的氢氧化镁粉体往往达不到现代高分子材料工业对无机阻燃机的要求。

本发明的目的就是为了解决直接沉淀法这一传统工艺流程复杂、能耗高、颗粒粒径大、粒度分布不均匀、形状难以控制的缺点，而提出的一种在全新的、可以大大强化传质、强化微观混合的旋转填充床（超重力）反应器基础上的新的生产工艺方法。

发明内容

本发明主要内容:

反应原理: $\text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

该工艺利用精制的镁盐溶液和工业氨水或氨气为原料, 在旋转填充床内反应, 它有两种反应方式: 液-液相混合反应方式和气-液相接触反应方式。前者是在一定温度条件下, 镁盐溶液和工业氨水在旋转填充床内相互混合反应, 得到氢氧化镁乳浊液, 然后再保温熟化半小时到4小时, 优选约1-2小时左右, 得到纳米级片状氢氧化镁; 后者是在一定温度压力条件下, 将镁盐溶液在旋转填充床和储液罐间循环, 并按一定气液比通入氨气进行沉淀反应, 反应终点 pH 值为 8-9, 然后保温熟化半小时到4小时, 优选约1-2小时左右, 得到纳米级氢氧化镁。这种方式在控制不同温度、不同压力等条件下, 可以得到不同形状的纳米级氢氧化镁。如在常压、温度 60-110℃ 时主要为片状, 在高压、温度 110-160℃ 时主要为针状和纤维状纳米级氢氧化镁。对反应所得悬浊液进行过滤、洗涤、干燥、表面处理可制得阻燃剂级纳米氢氧化镁产品。

根据本发明的一个方案, 本发明的工艺步骤如下:

(A) 首先配制好镁盐溶液;

(B) 将镁盐溶液和氨水分别倒入储液槽中, 并加热升温, 镁盐溶液控制在 10-100℃, 氨水温度控制 10-60℃;

(C) 启动旋转填充床, 根据产物所需粒度调整转子转速, 将镁盐溶液和氨水连续通入旋转填充床中反应, 得到氢氧化镁沉淀与铵盐的悬浊液;

(D) 然后将氢氧化镁悬浊液由搅拌釜保温熟化处理;

(E) 将所得的氢氧化镁乳浊液产品抽滤, 用去离子水洗涤 2~3 次;

(F) 将氢氧化镁进行干燥, 得到纳米氢氧化镁粉体产品;

5 (G) 用偶联剂将氢氧化镁进行湿法或干法改性, 可以得到改性纳米氢氧化镁阻燃材料;

(H) 任选在 330-350℃ 下煅烧 2-5 小时, 优选 3-4 小时, 得到超细球形氢氧化镁。

其中镁盐可以是利用老卤水或菱镁矿得到的精制氯化镁溶液或者
10 硫酸镁溶液或者其它镁盐溶液, 所配制的镁盐浓度为 10-60%, 优选 25-45%, 步骤 (B) 中氨水的浓度优选为 20-30%。

在步骤 (C) 中镁盐溶液与氨水的摩尔流速比是 1:2.0-3.5, 镁盐溶液通入旋转填充床的喷口线速度为 2-7m/s, 氨水为 4-10m/s。

保温熟化处理是在 80-110℃ 下进行半小时到 4 小时。

15 旋转填充床的转子转速为 300-2900rpm, 反应温度 40-160℃, 反应压力 0~0.6Mpa, 采用调频变速仪调节转子转速。转子转速应根据产物所需粒度来选择。所需粒度越小, 转速相应加快, 所需粒度越小, 转速相应减慢。

步骤 (F) 中, 氢氧化镁滤饼优选在 100-140℃ 干燥 4~10 小时,
20 优选 6 小时左右。

偶联剂为普通硅烷偶联剂。

根据本发明的第二个方案, 本发明的工艺包括以下步骤:

(A) 首先配制好一定浓度的镁盐溶液;

(B) 将镁盐溶液和氨水分别倒入储液槽中, 并加热升温, 镁盐溶液控制在 $60-160^{\circ}\text{C}$ 下循环, 通入氨气;

(C) 启动旋转填充床, 根据产物所需的粒度来调整转子转速, 将氨气和镁盐溶液按照一定的气液比例在旋转填充床中循环进行沉淀反应, 得到氢氧化镁沉淀与铵盐的悬浊液;

(D) 然后将氢氧化镁悬浊液由搅拌釜保温熟化处理;

(E) 将所得的氢氧化镁乳浊液产品抽滤, 用去离子水洗涤;

(F) 最后将氢氧化镁干燥, 得到纳米氢氧化镁粉体产品;

(G) 用偶联剂将氢氧化镁进行湿法或干法改性, 可以得到改性纳米氢氧化镁阻燃材料;

(H) 任选在 $330-350^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2-5 小时, 优选 3-4 小时, 得到超细球形氢氧化镁。

其中镁盐可以是利用老卤水或菱镁矿得到的精制氯化镁溶液或者硫酸镁溶液以及其它镁盐, 所配制的镁盐浓度为 10-60%, 氨气和镁盐气液比例为 3-15。

旋转填充床的转子转速为 300-2900rpm, 反应温度 $40-160^{\circ}\text{C}$, 反应压力 $0-0.6\text{Mpa}$, 采用调频变速仪调节转子转速。转子转速根据产物的所需粒度来选择。

保温熟化处理优选是在 $80-110^{\circ}\text{C}$ 下进行半小时到 4 小时, 优选 1 小时到 2 小时。

步骤 (F) 中, 氢氧化镁滤饼优选在 $100-140^{\circ}\text{C}$ 干燥 4-10 小时,

优选 6 小时左右。

偶联剂是普通硅烷偶联剂。

本发明开发的工艺步骤简单，所需设备占地少、投资小、成本低、污染小、热处理时间短、产率高。而且，利用本发明制得的氢氧化镁产品质量优良，性能稳定，颗粒粒径均匀，可用作高档无机阻燃剂。本发明制得的纳米级氢氧化镁颗粒粒径一般在 20-100nm，粒度分布均匀，纯度大于 96%，符合阻燃剂的要求。也可将其在 330-350℃ 下煅烧 2-5 小时，优选 3-4 小时得到超细球形氧化镁。

纳米级氢氧化镁解决了达到阻燃份额时，高分子材料力学性能降低太大的矛盾，具有很好的应用前景。而且氢氧化镁产品的颗粒粒径和形状可通过改变旋转填充床的转子转速、物料流速、反应温度、反应时间、pH 值等工艺条件来调节，可以根据不同的要求制得不同颗粒粒径和形状的纳米氢氧化镁产品。

15 附图简述

图 1 是纳米氢氧化镁阻燃剂制备工艺流程示意图。

图 2 是旋转填充床的结构示意图，其中 1：液体进口管；2：壳体；3：气体进口管；4：转子；5：填料；6：密封圈；7：轴；8：液体出口；9：气体出口。其中转子转速通过调频变速仪（图中未显示）带动轴来调节。原料在填料内反应形成产物。

实施例

实施例 1:

在液-液生产方式下, 将 30%镁盐溶液和 20%工业氨水分别倒入储液槽中, 并加热升温。镁盐溶液控制在 95℃, 工业氨水温度控制在 35℃。启动旋转填充床, 调整转子转速为 700rpm。将镁盐溶液和氨水按照摩尔比 1:2.5 送入旋转填充床。控制镁盐溶液喷口线速度为 4m/s, 工业氨水喷口速度为 7m/s 连续通入旋转填充床中反应, pH 值为 8.5, 得到氢氧化镁沉淀与铵盐的悬浊液。然后将氢氧化镁悬浊液由搅拌釜 90℃保温, 时间控制在 120min。将所得的氢氧化镁悬浊液过滤, 并用去离子水洗涤 3 次。最后将氢氧化镁滤饼在 120℃干燥 6 小时, 得到粉体颗粒为平均粒径为 90nm 的片状纳米氢氧化镁粉体, 再经表面处理到纳米氢氧化镁阻燃剂。

实施例 2

在液-液生产方式下, 将 30%镁盐溶液和 20%工业氨水分别倒入储液槽中, 并加热升温。镁盐溶液控制在 20℃, 工业氨水温度控制在 20℃。启动旋转填充床, 调整转子转速为 1200rpm。将镁盐溶液和氨水按照摩尔比 1:2.2 送入旋转填充床。控制镁盐溶液喷口线速度为 4m/s, 工业氨水喷口速度为 7m/s 连续通入旋转填充床中反应, pH 值为 8.5, 得到氢氧化镁沉淀与铵盐的悬浊液。然后将氢氧化镁悬浊液由搅拌釜 90℃保温, 时间控制在 120min。将所得的氢氧化镁悬浊液过滤, 并用去离子水洗涤 3 次。最后将氢氧化镁滤饼在 100-140℃干燥 4~6 小时, 得到粉体颗粒为平均粒径为 40nm 的片状纳米氢氧化镁粉体, 再经表面处理到纳米氢氧化镁阻燃剂。

实施例 3

在液-液生产方式下，将 30%镁盐溶液和 20%工业氨水分别倒入储液槽中，并加热升温。镁盐溶液控制在 95℃，工业氨水温度控制在 30℃。启动旋转填充床，调整转子转速为 1000rpm。将镁盐溶液和氨水按照摩尔比 1:2.2 送入旋转填充床。控制镁盐溶液喷口线速度为 6m/s，工业氨水喷口速度为 10m/s 连续通入旋转填充床中反应，pH 值为 8，得到氢氧化镁沉淀与铵盐的悬浊液。然后将氢氧化镁悬浊液由搅拌釜 90℃保温，时间控制在 120min。将所得的氢氧化镁悬浊液过滤，并用去离子水洗涤 3 次。最后将氢氧化镁滤饼在 100-140℃干燥 4~6 小时，得到粉体颗粒为平均粒径为 60nm 的片状纳米氢氧化镁粉体，再经表面处理到纳米氢氧化镁阻燃剂。

实施例 4

在气-液生产方式下，将 30%镁盐溶液控制在 90℃下在旋转填充床中循环，通入氨气，按气液比 15:1 氨气进行沉淀反应，反应终点 pH 为 8，得到氢氧化镁沉淀与铵盐的悬浊液。然后将氢氧化镁悬浊液由搅拌釜保温，时间控制在 100min。将所得的氢氧化镁悬浊液过滤，并用去离子水洗涤 2-3 次。最后将氢氧化镁滤饼在 100-140℃干燥 4~6 小时，得到粉体颗粒为平均粒径为 80nm 的片形状纳米氢氧化镁粉体，再经表面处理到纳米氢氧化镁阻燃剂。

实施例 5:

在气-液生产方式下，将 25%镁盐溶液控制在温度 120℃下，压力 0.2MPa 在旋转填充床中循环，通入氨气，按气液比 10:1 氨气进行沉

淀反应，反应终点 pH 为 8，得到氢氧化镁沉淀与铵盐的悬浊液。然后将氢氧化镁悬浊液由搅拌釜保温，时间控制在 60min。将所得的氢氧化镁悬浊液过滤，并用去离子水洗涤 2-3 次。最后将氢氧化镁滤饼在 100-140℃干燥 4~6 小时，得到粉体颗粒为平均粒径为 50nm 的针形
5 状纳米氢氧化镁粉体，再经表面处理到纳米氢氧化镁阻燃剂。

实施例 6

在气-液生产方式下，将 25%镁盐溶液控制在温度 155℃，压力 0.5MPa 下在旋转填充床中循环，通入加压氨气，按气液比 10: 1 氨气进行沉淀反应，反应终点 pH 为 8，得到氢氧化镁沉淀与铵盐的悬浊液。
10 然后将氢氧化镁悬浊液由搅拌釜保温，时间控制在 60min。将所得的氢氧化镁悬浊液过滤，并用去离子水洗涤 3 次。最后将氢氧化镁滤饼在 120℃干燥 6 小时，得到粉体颗粒为平均粒径为 35nm 的纤维形状纳米氢氧化镁粉体，再经表面处理到纳米氢氧化镁阻燃剂。

01.09.19

说明书附图

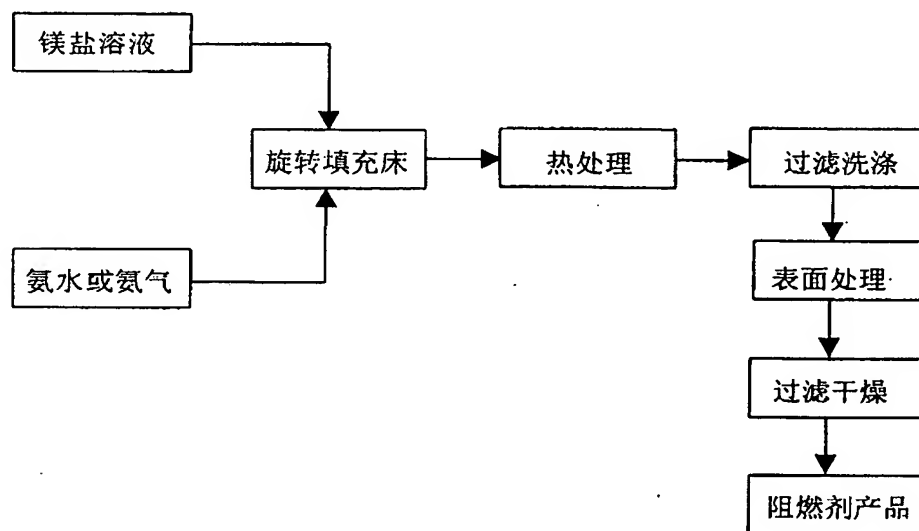


图 1

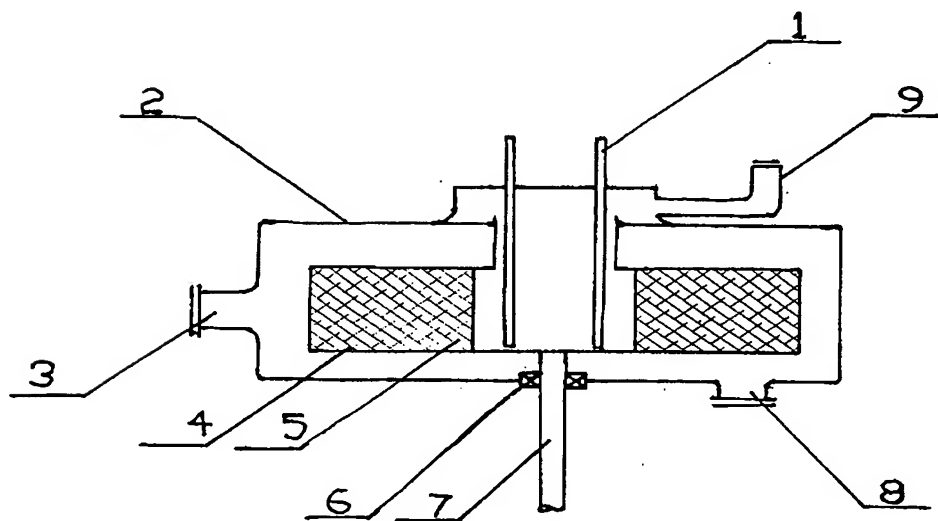


图 2